

MODULO  
10.4 - 10.7

REC'D PCT/PTO 20 SEP 2003



PCT/EP 03 / 03126  
10/50031n

REC'D 20 MAY 2003  
WIPO PCT  
Mod. C.E. - 1-4-7

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. MI2002 A 000654

## PRIORITY DOCUMENT

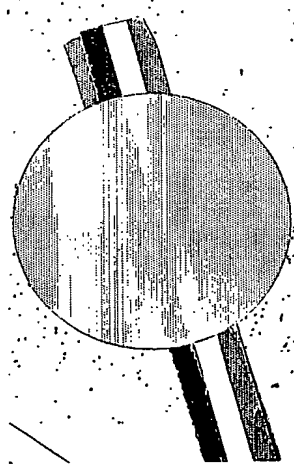
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*



11 FEB. 2003

Roma, il .....



IL DIRIGENTE

*Elena Marinelli*

**Sig.ra E. MARINELLI**

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA E COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione N.P.T. S.R.L.  
Residenza MONTEVEGLIO (BO) codice 01808281206  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Diego Pallini ed altri cod. fiscale \_\_\_\_\_  
denominazione studio di appartenenza Notarbartolo & Gervasi S.p.A.  
via C.so di Porta Vittoria n. 9 città Milano cap 20122 (prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) C08G gruppo/sottogruppo L75/100Polimeri di poliaddizione di Michael a base di acido solfidrico, silano terminati

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) GALBIATI Alessandro 3) \_\_\_\_\_  
2) GALBIATI Paolo 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) nessuna \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

nessuna

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 50  
Doc. 2) ☒ PROV n. tav. \_\_\_\_\_  
Doc. 3) ☒ RIS  
Doc. 4) ☒ RIS  
Doc. 5) ☒ RIS  
Doc. 6) ☒ RIS  
Doc. 7) ☒

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire Euro DUECENTONOVANTUNO/80COMPILATO IL 28/03/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Dr. Diego Pallini

obbligatorio

CONTINUA SI/NO NODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 000654

Reg. A.

L'anno DUEMILADUE

Il(I) richiedente(i) sopralindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata da

99

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopralportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Notarbartolo

dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESE

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 0006

REG. A

DATA DI DEPOSITO

03/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

## D. TITOLO

Polimeri di poliaddizione di Michael a base di acido solfidrico, silano terminati.

## L. RIASSUNTO

Polimero silano terminato ottenuto per reazione di addizione tra un derivato organico del silicio e i gruppi funzionali terminali di polimeri lineari o ramificati ottenuti per reazione di poliaddizione di Michael dell'acido solfidrico ( $H_2S$ ) con composti organici che hanno almeno due doppi legami alchilenici attivati dalla presenza, in posizione alfa rispetto a ciascun legame alchilenico, di un gruppo elettronegativo.



## M. DISEGNO

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo:

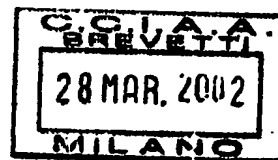
" Polimeri di poliaddizione di Michael a base di acido solfidrico, silano terminati"

a nome: N.P.T. S.R.L.

MI 2002 A 0 0 0 6 5 4

con sede in: MONTEVEGLIO (BO)

Inventori designati: GALBIATI Alessandro, GALBIATI Paolo



\*\*\*\*\*

### CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione riguarda un nuovo tipo di polimero che è prodotto per reazione di addizione di un appropriato derivato organico del silicio con i gruppi funzionali terminali di polimeri, lineari o ramificati, ottenuti per reazione di poliaddizione di Michael fra un composto inorganico quale l'acido solfidrico ( $H_2S$ ) e composti organici che contengono almeno due doppi legami alchilenici attivati dalla presenza, in posizione alfa rispetto a ciascun doppio legame alchilenico, di un gruppo elettronegativo. Detto polimero silano terminato, ibrido organico-inorganico, generato da un'alternanza di componenti monomeriche organiche ed inorganiche, in condizioni di assenza di umidità è stabile e possiede una natura di fluido viscoso o di solido fusibile in funzione dei monomeri organici e del peso molecolare prescelti, ma per semplice esposizione all'aria umida o a contatto con materiali contenenti umidità reagisce polimerizzando per mezzo di un meccanismo di idrolisi e successiva auto-condensazione dei gruppi silanici terminali, convertendosi in uno stato solido reticolato che può essere duro e tenace come una resina o elastico e flessibile come una gomma. Tale

A handwritten signature or set of initials, possibly 'AP', written in dark ink.

polimero costituisce la base di composti adesivi e sigillanti monocomponenti igroindurenti e di resine hot-melt reattive.

### **TECNICA ANTERIORE**

Il settore degli adesivi e sigillanti rappresenta un'area in continuo e rapido sviluppo a causa del progredire della scienza dei materiali e della conseguente richiesta di sostanze in grado di unire due parti, aventi differente o uguale natura, senza l'ausilio di dispositivi meccanici. Poiché, inoltre, negli ultimi anni è cresciuta la richiesta di prodotti non inquinanti, la ricerca è da tempo orientata verso l'ottenimento di materiali aventi buone proprietà meccaniche, capacità adesive su differenti substrati (organici naturali, plastiche, inorganici, metallici) e rispetto dell'ambiente di lavoro. Sono perciò sempre meno tollerate tutte le sostanze organiche volatili, quali ad esempio i solventi od i monomeri non reagiti, in grado di liberarsi all'atto della applicazione del prodotto.

Nel corso degli ultimi decenni, nel settore dei sigillanti monocomponenti igroindurenti, si sono imposti i polimeri poliuretanici in virtù della loro semplicità di sintesi, dei costi contenuti e delle ottime proprietà fisico-meccaniche. Oggi, tuttavia, la problematica ambientale è particolarmente sentita per questo tipo di prodotti, a causa delle concentrazioni rilevanti di monomero libero che possono essere presenti (ad esempio, toluen-diisocianato o metilendifenil-diisocianato).

I polimeri monocomponenti igroindurenti della famiglia dei siliconi non presentano questo problema, ma non possiedono alcune delle caratteristiche peculiari dei sistemi a base poliuretanica come, ad esempio, la verniciabilità; essi pertanto, trovano limitate applicazioni in



alcuni settori.

I materiali a base polisolfurica, oltre a presentare una sfavorevole natura bi-componente dovendo essere miscelati con un secondo prodotto all'atto dell'applicazione; sono sempre più difficilmente reperibili sul mercato a causa dei problemi ambientali legati alla loro produzione e, perciò, sempre meno utilizzati.

Per sistemi a base poliuretanica, il problema dei monomeri nocivi liberi è stato principalmente affrontato dal punto di vista chimico con la trasformazione dei gruppi isocianato, sfruttandone la reattività verso un'opportuna funzionalità organica (contenente idrogeni attivi) appartenente a specie alcossi- o acetossi-silaniche; tali specie in grado, per esposizione all'umidità, di idrolizzare a formare gruppi silanolici e, successivamente, di auto-condensare a formare ponti silossanici, generando, così, la reticolazione del prodotto e mantenendo la natura monocomponente igroindurente (citiamo a titolo di esempio: Emmerling et al., U.S. Patent 4,857,623; Brode et al. U.S. Patent 3,632,557; Blanco, U.S. Patent 4,426,506). I polimeri isocianato terminati, e quindi anche il monomero residuo, sono trasformati in sistemi silano terminati.

L'inconveniente principale è legato alla trasformazione dei gruppi isocianici in gruppi uretanici o ureici o tiocarbammici con incremento del numero di legami ad idrogeno e di viscosità. Ciò rende necessaria la presenza non gradita, di solventi nel prodotto finito.

Pertanto, si può dire che la tecnica della costruzione di macromolecole silano terminate, in grado di idrolizzare e auto-condensare, rappresenta un utile metodo per produrre polimeri igroindurenti utilizzabili nel settore

degli adesivi e sigillanti.

Nell'arte sono inoltre conosciuti i polieteri silano terminati (Isayama et al. U.S. Patent 3,971,751; Takase et al. U.S. Patent 4,444,974).

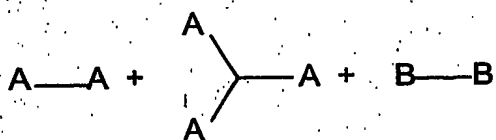
Nell'arte sono altresì noti polimeri silano terminati ottenuti per reazione di addizione di un composto organofunzionale del silicio avente gruppi idrolizzabili sui gruppi funzionali terminali di polimeri di poliaddizione di Michael (Galbiati et al. U.S. Patent 6,221,994 a nome della Richiedente). Più precisamente, sono descritti polimeri silano terminati ottenuti dalla reazione di poliaddizione di Michael di composti organici che contengono almeno due idrogeni attivi su composti organici che contengono almeno due doppi legami etilenici attivati dalla presenza, in posizione alfa a ciascun legame etilenico, di un gruppo elettronegativo. Ancor più in particolare, sono descritti polimeri aventi unità strutturali ripetenti contenenti il legame  $\beta$ -tioetere-estere ottenuti per reazione di ditioli con dimetacrilati. Detti polimeri silano terminati sono alla base di prodotti adesivi e sigillanti monocomponenti igroindurenti.



I polimeri di poliaddizione di Michael ottenuti per reazione di molecole organiche nucleofile bifunzionali, quali ad esempio i dioli, le diammine e i ditioli, su molecole organiche aventi doppi legami attivati da gruppi elettronegativi in posizione alfa al legame alchilenico, quali ad esempio i derivati diacrillici, i dimetacrillici, le dinitroolefine, i divinilsolfoni e i divinilsolfossidi sono ben noti nell'arte (Bayer, O. *Angew. Chem.* 61, 229, 1949; Hulse, U.S. Patent 2,759,913; Nuyken et al. *Makromol. Chem.* 191, 2465, 1990). Il peso molecolare di detti polimeri lineari è funzione del rapporto fra i monomeri bifunzionali reagenti e può, quindi, essere

prescelto in funzione del rapporto stesso, mentre i gruppi funzionali terminali sono prescelti fra quelli di una delle due specie monomeriche e, più precisamente, sono quelli della specie in eccesso. Poiché la reazione possiede le caratteristiche di una reazione a stadi, a conversione totale del prodotto in difetto, il Grado di Polimerizzazione Medio Numerico,  $\langle P_n \rangle$ , è dato da:  $\langle P_n \rangle = (1 + r) / (1 - r)$ , dove  $r$  rappresenta il rapporto fra la quantità di monomero in difetto e quella in eccesso e, pertanto, il peso molecolare dipende solo da  $r$ . Quando  $r = 1$ , teoricamente, si ottiene la catena ciclica con assenza di gruppi funzionali utili alla successiva silanazione, mentre quando  $r \neq 1$  il peso molecolare è direttamente derivato dal rapporto  $r$  scelto ed i polimeri che si ottengono possiedono i gruppi terminali del monomero in eccesso.

Nel caso in cui siano utilizzati monomeri aventi funzionalità maggiore di due a produrre una polimerizzazione polifunzionale a stadi, ad esempio del tipo:



è possibile produrre polimeri a differente Coefficiente di Ramificazione,  $\alpha$ , in funzione della funzionalità,  $f$ , della specie ramificante e della proporzione iniziale fra le differenti specie, e cioè in funzione del rapporto  $r'$  fra il numero di gruppi funzionali A e B inizialmente presenti e di  $p$ , che rappresenta la frazione di gruppi A appartenenti alla unità ramificante ( $A_{\text{unità ramif}} / A_{\text{tot}}$ ). Infatti a conversione totale del monomero BB in difetto si



ha che:

$$\alpha = \rho / (r' - 1 + \rho)$$

mentre il grado di polimerizzazione medio numerico è dato da:

$$\langle P_n \rangle = [f(1 - \rho + 1/r') + 2\rho] / [f(1 - \rho + 1/r' - 2p_a) + 2\rho]$$

dove  $p_a$  è la frazione dei gruppi A che hanno reagito.

Per i polimeri utili alla successiva silanazione è auspicabile che  $\alpha$  non superi largamente il valore critico  $\alpha_c$  e cioè il Punto di Gelo, oltre il quale si ha una rapida trasformazione della miscela di reazione da liquido viscoso a materiale elastico di viscosità infinita, insolubile in ogni solvente non degradante.

Pertanto la poliaddizione secondo Michael rappresenta un buon metodo per sintetizzare polimeri telechelici, aventi gruppi funzionali terminali e peso molecolare prestabiliti, e, nel caso dell'utilizzo di monomeri aventi più di due gruppi funzionali utili per molecola, aventi grado di ramificazione prestabilito; inoltre, in funzione dell'alimentazione dei monomeri nel reattore, è possibile controllare la distribuzione dei pesi molecolari. Di conseguenza, rappresenta un buon metodo per preparare polimeri utili alla successiva silanazione, oggetto di questo brevetto.

I polimeri aventi natura tioetere sono utili in quanto l'introduzione di gruppi zolfo in catena impartisce caratteristiche chimico-fisiche particolari, quali ad esempio una migliorata stabilità ai solventi e alle benzine. I polimeri avente natura  $\beta$ -tioetere-estere sono particolarmente utili poiché, in aggiunta alle qualità sopra esposte, il legame estere rappresenta una semplice via di sintesi di specie aventi doppi legami attivati e, più precisamente, di specie carboniliche  $\alpha, \beta$ -insature. Di

conseguenza questa combinazione risulta particolarmente vantaggiosa, sia ai fini della proprietà finali del prodotto, sia in termini di produzione del materiale stesso.

Tuttavia, i polimeri silano terminati citati nel brevetto U.S. Patent 6,221,994, preparati da ditioli e composti organici che contengono almeno due doppi legami attivati, soffrono del grave problema legato alla percezione olfattiva, possedendo odori sgradevoli (tipici di uova marce) che ne rendono problematica la successiva lavorazione e che, persistendo anche nel prodotto finito, ne sfavoriscono la commercializzazione.

Il problema olfattivo si spiega considerando la natura organica dei ditioli, delle impurezze in essi contenute, dei sottoprodotti che si possono generare nell'ambiente di reazione, nonché considerando le peculiarità del gruppo SH.

I tioli possiedono un odore estremamente offensivo per il quale il naso umano possiede una soglia di rilevabilità molto bassa, nell'ordine delle parti per miliardo (ppb); ad esempio le soglie di rilevabilità in atmosfera del metil-mercaptano e dell'etil-mercaptano sono di circa 1 ppb. Inoltre sono facilmente ossidabili a disolfuri da specie ossidante blande o dall'ossigeno atmosferico in presenza di ammine quali catalizzatori, secondo lo schema seguente:



I solfuri (R-S-R), i disolfuri (R-S-S-R) e i polisolfuri (R-S<sub>n</sub>-R) alchilici sono liquidi odorosi più o meno come i tioli. La soglia di rilevabilità in atmosfera del dimetil-solfuro è pari a 1 ppb, quella del dietil-solfuro a



0,25 ppb, mentre il dimetil-disolfuro è solo leggermente meno odoroso del corrispondente metil-mercaptano, ed il polisolfuro  $\text{Me-(S)}_{2-4}\text{-Me}$  possiede una soglia pari a quella del metil-mercaptano.

Le vie di sintesi industriali dei tioli sfruttano la trasformazione dei corrispondenti alcoli o alcheni terminali con acido solfidrico, secondo gli schemi:



Una ulteriore via di sintesi, anche se di minore importanza industriale, prevede la trasformazione dei corrispondenti alogeno derivati per reazione con il sale monosodico dell'acido solfidrico ( $\text{NaSH}$ ), secondo uno schema di sostituzione nucleofila:



In tutte queste sintesi, come si può rivelare da una analisi della letteratura brevettuale, il problema principale è la formazione dei corrispondenti dialchil-solfuri, poiché la specie  $\text{RSH}$  formata si può condensare sui gruppi idrossilici o addizionarsi ulteriormente ai doppi legami non reagiti, oppure può dare ulteriore sostituzione nucleofila sull'alogeno. Altri sottoprodotti, ottenuti per via ossidativa, sono i dialchil-disolfuri, anch'essi in possesso di odore estremamente sgradevole.

In aggiunta a queste considerazioni va tenuto conto che il legame  $\text{S-H}$  è in grado di generare legami a idrogeno significativi.

Queste considerazioni portano alle seguenti conclusioni, in grado di spiegare la presenza di odori residui:

a) anche preparando il polimero di poliaddizione di Michael in difetto di



A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, cursive letters.

ditiolo rispetto alla specie avente due doppi legami attivati e raggiungendo la massima conversione dei gruppi SH ( $[SH] \sim 0$  secondo i tradizionali metodi analitici), si ottengono piccole quantità di ditiolo non reagito che, seppur trascurabili ai fini delle proprietà del polimero, sono in grado di generare un odore sgradevole; tali quantità sono difficilmente eliminabili, anche a basse pressioni, per la presenza di legami ad idrogeno fra il gruppo SH, l'ossigeno del gruppo carbonilico e lo zolfo della struttura  $\beta$ -tiotere-estere, problema aggravato dalla natura viscosa del polimero. L'odore generato dal residuo di monomero rimane inalterato durante la successiva fase di silanazione poiché la reazione implica l'utilizzo di una specie organosilanica avente un gruppo funzionale nucleofilo con idrogeni attivi e, perciò, inattivo verso la specie mercaptanica;

b) le impurezze odorose organiche solfuriche e disolfuriche cicliche che possono essere contenute nei ditioli e che sono legate ai metodi di preparazione sono chimicamente inattive alle reazioni coinvolte nel ciclo di sintesi dei polimeri oggetto del brevetto;

c) come riportato negli esempi del brevetto U.S. Patent 6,221,994, l'ambiente favorito per la reazione di poliaddizione di Michael fra ditioli e specie organiche aventi due doppi legami attivati, e più precisamente fra ditioli e specie diacriliche e dimetacriliche a generare la struttura  $\beta$ -tiotere-estere, contempla la presenza di ammine terziarie quali, ad esempio, la trietil-ammina in grado di generare la specie nucleofila ione mercapturo, specie attiva nella addizione di Michael. Pertanto l'ambiente è favorevole all'insorgere di reazioni collaterali, quali la formazione per

via ossidativa dei disolfuri organici, chimicamente inattivi nella fase successiva di silanazione;

d) va inoltre considerato che eventuali impurezze dei ditioli di tipo monofunzionale sono difficilmente rintracciabili e separabili, e sono in grado di agire quali agenti terminatori di catena determinando un blocco della crescita delle catene e una diminuzione dei pesi molecolari rispetto al valore prestabilito sulla base del rapporto fra le quantità dei monomeri. Era quindi sentita l'esigenza di ottenere polimeri di poliaddizione di Michael silano terminati a struttura  $\beta$ -tioetere evitando gli inconvenienti sopra elencati propri dell'uso di ditioli.

### **SOMMARIO**

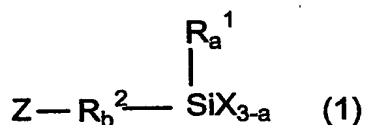
La richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che, un nuovo polimero silano terminato ottenuto per reazione di addizione tra un derivato organico del silicio e i gruppi funzionali terminali di polimeri di poliaddizione di Michael ottenuti dalla reazione di composti organici che contengono almeno due doppi legami alchilenici attivati dalla presenza, in posizione alfa a ciascun legame alchilenico, di un gruppo elettronegativo con un composto inorganico quale l'acido solfidrico ed in grado di convertirsi da uno stato fluido viscoso o solido fusibile in uno stato solido reticolato ed insolubile che può essere duro e tenace come una resina o morbido e flessibile come una gomma, non presenta gli inconvenienti di sgradevolezza olfattiva propri dei polimeri silano terminati ottenuti per poliaddizione di Michael con mercaptani.

### **DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE**

Costituisce pertanto l'oggetto della presente invenzione un polimero

silano terminato ottenuto per reazione di addizione tra un derivato organico del silicio e i gruppi funzionali terminali di polimeri lineari o ramificati ottenuti per reazione di poliaddizione di Michael dell'acido solfidrico ( $H_2S$ ) con composti organici che hanno almeno due doppi legami alchilenici attivati dalla presenza, in posizione alfa rispetto a ciascun legame alchilenico, di un gruppo elettronegativo.

In una forma di realizzazione preferita della presente invenzione il derivato organico del silicio ha la seguente formula generale:



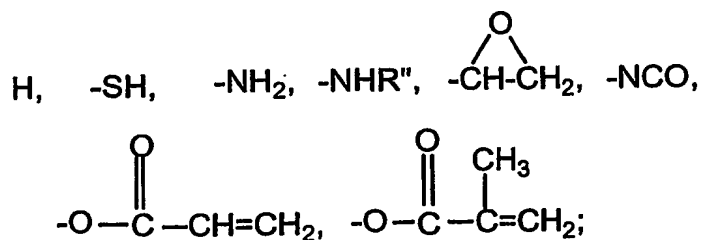
con  $a = 0, 1, 2$ ;  $b = 0, 1$  e dove:

$X =$  scelto dal gruppo consistente di radicali alogeno, alcossi, acilossi, chetossimici, amminici, ammidici e mercaptanici;

$R^1 =$  gruppo idrocarburico monovalente;

$R^2 =$  sostituyente bivalente scelto dal gruppo consistente di radicali idrocarburici, etero-idrocarburici, ammino-idrocarburici;

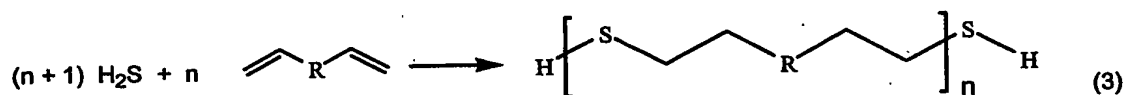
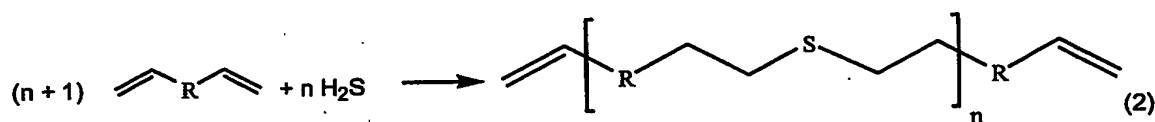
$Z =$  sostituyente scelto dal gruppo consistente di:



*M'*

in cui R" rappresenta un gruppo idrocarburico monovalente.

Le strutture dei polimeri lineari di poliaddizione di Michael utili ad essere silanati secondo la presente invenzione, preparati da monomeri aventi due doppi legami attivati e  $H_2S$ , e caratterizzati da gruppi funzionali terminali differenti in funzione del rapporto fra i monomeri, possono essere rappresentate come in schema (2) e schema (3).



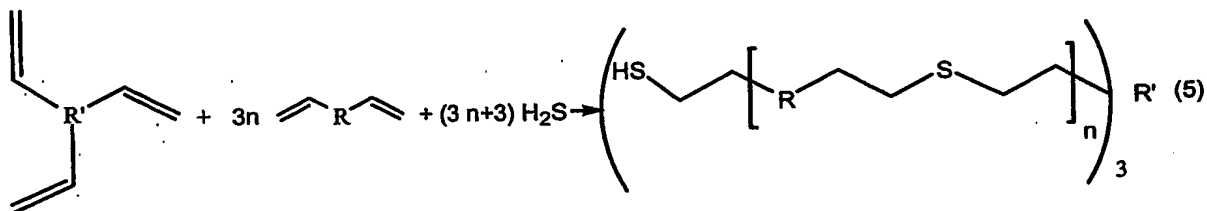
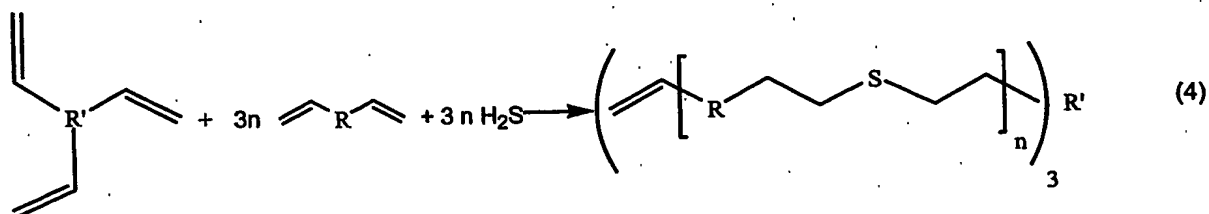
dove:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$  è un qualsiasi composto organico avente due doppi legami attivati e n è un numero intero maggiore o uguale a 1.

Ulteriori esempi di strutture dei polimeri ramificati di poliaddizione di Michael utili ad essere silanati secondo la presente invenzione, preparati da almeno un monomero avente più di due doppi legami attivati e  $H_2S$ , e caratterizzati da gruppi funzionali terminali differenti in funzione del rapporto fra i monomeri, possono essere rappresentate in modo esemplificato (che non vuole e non può essere rispondente alla realtà) come in schema (4) e schema (5).



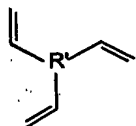
*[Handwritten signature]*



dove:



è un qualsiasi composto organico avente due doppi legami attivati e n è un numero intero maggiore o uguale a 1.



è un qualsiasi composto organico avente tre doppi legami attivati e n è un numero intero maggiore o uguale a 1.

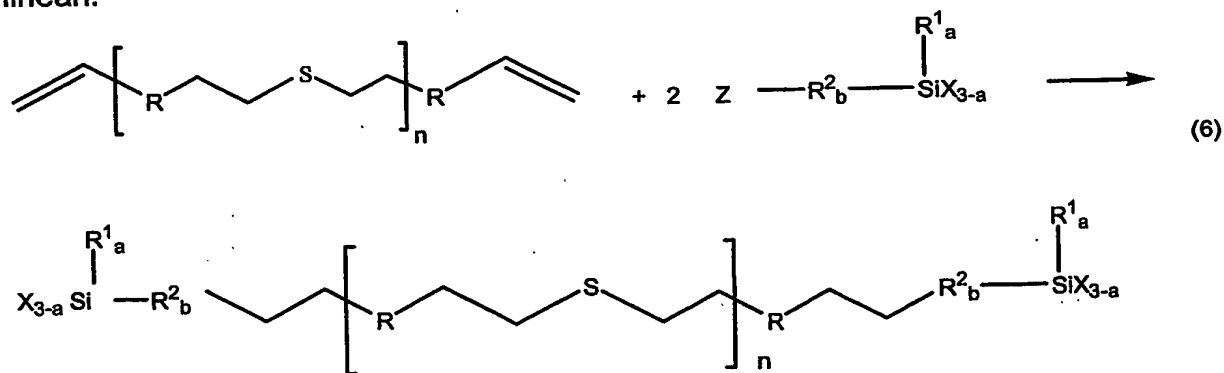
Non sono qui riportate, per ovvie difficoltà legate alla rappresentazione grafica, tutte le strutture ramificate ottenibili con monomeri aventi doppi legami attivati in numero maggiore di due e con le combinazioni di monomeri a funzionalità maggiore di due con monomeri a funzionalità uguale o maggiore di due. E' evidente, però, che ai fini di questo brevetto è utile qualsiasi combinazione di monomeri a differente grado di funzionalità in grado di produrre un polimero fluido viscoso (ad una qualsiasi temperatura e al disotto, perciò, del suo punto di gelo) avente



gruppi funzionali terminali utili alla successiva silanazione con derivati organici del silicio, preferibilmente con i silani di formula (1).

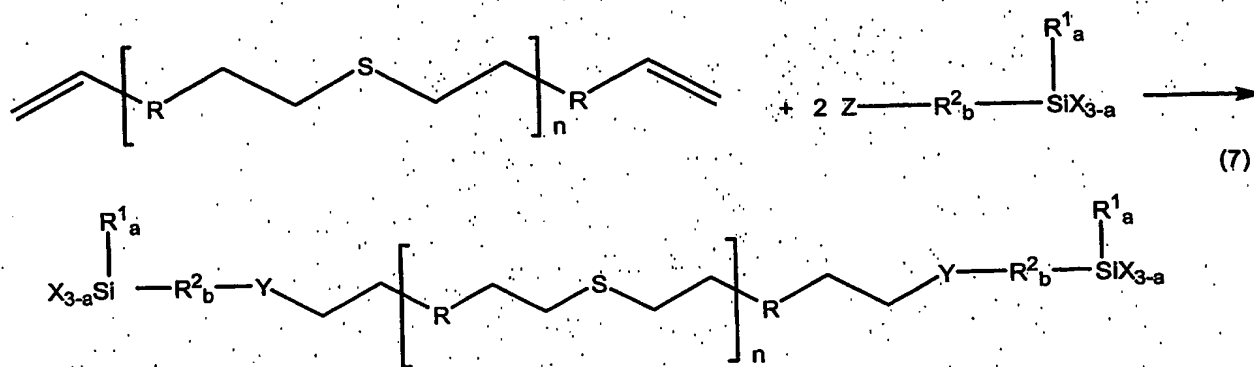
I pesi molecolari medi numerali di tali polimeri sono prescelti in funzione del rapporto fra i monomeri e sono selezionati in funzione della natura dei monomeri stessi e dell'uso finale a cui è destinato il polimero. Tali valori possono essere compresi tra 200 dalton e 60000 dalton.

In particolare, i polimeri silano terminati che si ottengono facendo reagire polimeri di poliaddizione come sopra descritti con un composto organico del silicio, secondo la presente invenzione, in cui il composto organico del silicio ha formula generale (1), e che sono un ulteriore oggetto della presente invenzione, sono caratterizzati dalle seguenti strutture terminali, che per ragioni di semplicità sono rappresentate solo per i polimeri lineari:



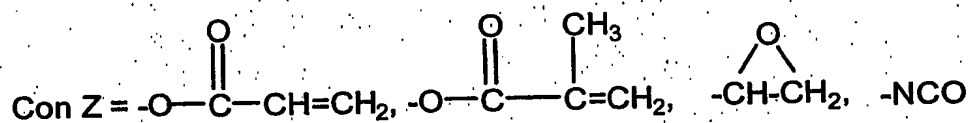
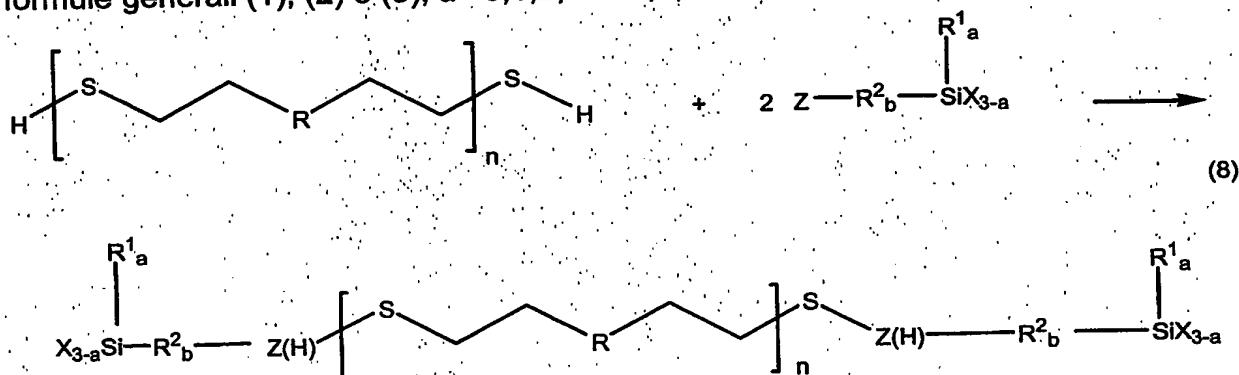
con  $\text{Z}=\text{H}$ ;

e dove  $\text{R}$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^1$  e  $\text{X}$  hanno lo stesso significato indicato nelle formule generali (1), (2) e (3);  $a = 0, 1, 2$ ;  $b = 0, 1$ ;



con  $\text{Z} = \text{SH}, \text{NH}_2, \text{NHR}''$  e  $\text{Y} = \text{S}, \text{NH}, \text{NR}''$ ;

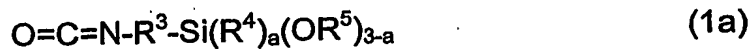
e dove  $\text{R}, \text{R}'', \text{R}^2, \text{R}^1$  e  $\text{X}$  hanno lo stesso significato indicato nelle formule generali (1), (2) e (3);  $a = 0, 1, 2$ ;  $b = 0, 1$ ;



e dove  $\text{R}, \text{R}^2, \text{R}^1$  e  $\text{X}$  hanno lo stesso significato indicato nelle formule generali (1), (2) e (3);  $a = 0, 1, 2$ ;  $b = 0, 1$ .

Preferibilmente i composti organici del silicio di formula (1) sono scelti dal gruppo consistente di:

(Isocianatoalchil)alcossisilani:



(Amminoalchil)alcossisilani:



(Glicidossialchil)alcossisilani:



(Mercaptoalchil)alcossisilani:



([meta]acrilatoalchil)alcossisilani:



dove:

$\text{R}^3$  = radicale alchilico bivalente contenente da 1 a 8 atomi di carbonio;

$\text{R}^4$  e  $\text{R}^5$  = radicali alchilici contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio;

$\text{R}^6$  = H o  $\text{CH}_3$ ;

$a = 0, 1, 2$ .

In una forma di realizzazione particolarmente preferita della presente invenzione i composti organici del silicio di formula (1) sono scelti dal gruppo consistente di:

(3-mercaptopropil)trimetossisilano;

(3-mercaptopropil)metildimetossisilano;

(3-[meta]acrilossipropil)trimetossisilano;

(N-nButil,3-amminopropil)trimetossisilano;

(N-Etil,3-amminoisobutil)metildietossisilano;

(3-glicidossipropil)trimetossisilano.

In una forma realizzativa preferita della presente invenzione, i composti organici utili alla poliaddizione di Michael, aventi almeno due doppi legami attivati, sono scelti dal gruppo consistente di:





dove:

W' = gruppo elettron-attrattore scelto fra il gruppo consistente di:

-SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-;

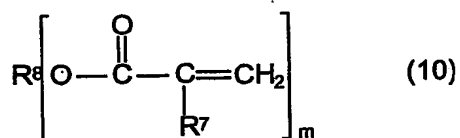
W = gruppo elettron-attrattore scelto fra il gruppo consistente di:

-SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -O-CO-;

R<sup>7</sup> = -H o -CH<sub>3</sub>;

Q = gruppo bivalente, trivalente o tetravalente scelto dal gruppo consistente di radicali idrocarburici, etero-idrocarburici, polietere, poliestere, che possono contenere una unità ripetente e perciò avere peso molecolare variabile;

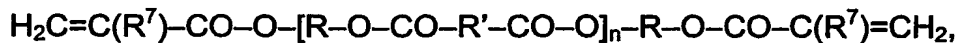
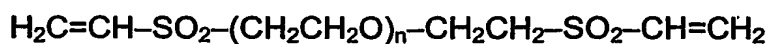
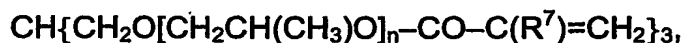
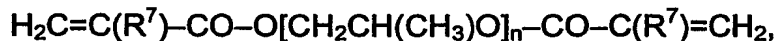
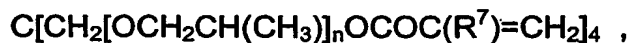
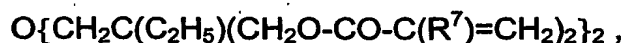
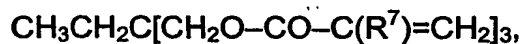
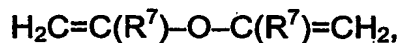
In una forma realizzativa particolarmente preferita i composti organici acrilici e/o metacrilici hanno formula generale:



dove m = 2, 3, 4; R<sup>7</sup> = H o CH<sub>3</sub>; R<sup>8</sup> è scelto dal gruppo consistente di: polietere di-, tri- o tetra-valente che consiste essenzialmente di unità -OR<sup>9</sup>- combinate chimicamente, dove R<sup>9</sup> è un gruppo alchilico divalente avente da 2 a 4 atomi di carbonio; radicale alchilico alifatico di-, tri- o tetra-valente lineare o ramificato, preferibilmente da 1 a 50 atomi di carbonio; radicale aromatico di-, tri- o tetra-valente, preferibilmente da 6 a 200 atomi di carbonio; radicale arilico di-, tri- o tetra-valente lineare o ramificato, preferibilmente da 6 a 200 atomi di carbonio o R<sup>8</sup> è una o più

combinazioni di detti polieteri, radicali alchilici, radicali aromatici e radicali arilici.

Fra i composti organici aventi almeno due legami alchilenici attivati si possono riportare a titolo di esempio le seguente strutture:

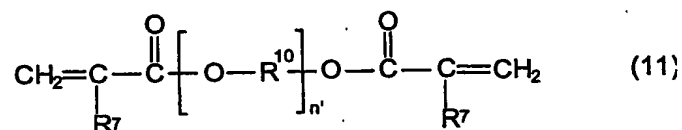


dove:  $\text{R}^7 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}$  e  $\text{R}' =$  radicali alchilici o arilici.

Preferibilmente i composti organici utili alla poliaddizione di Michael, aventi almeno due doppi legami attivati, sono scelti dal gruppo consistente di: di-, tri-, tetra-acrilati; di-, tri- e tetra-metacrilati; di-, tri- e tetra-vinilsolfoni.

Tra i composti organici di-acrilati e di-metacrilati i più preferiti secondo la presente invenzione sono scelti dal gruppo consistente di:

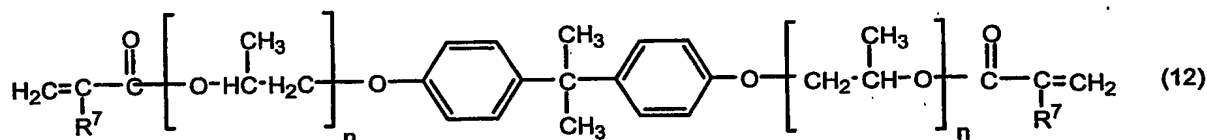
composti di formula generale (11)



dove:

$\text{R}^7 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^{10}$  = scelto dal gruppo consistente di  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ;  $n'$  = numero intero compreso tra 1 e 400, preferibilmente fra 1 e 200, ancora più preferibilmente tra 1 e 50;

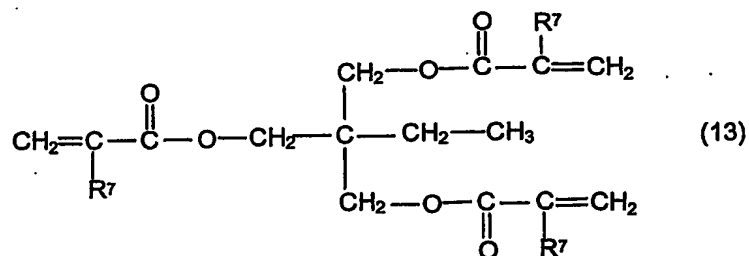
composti di formula:

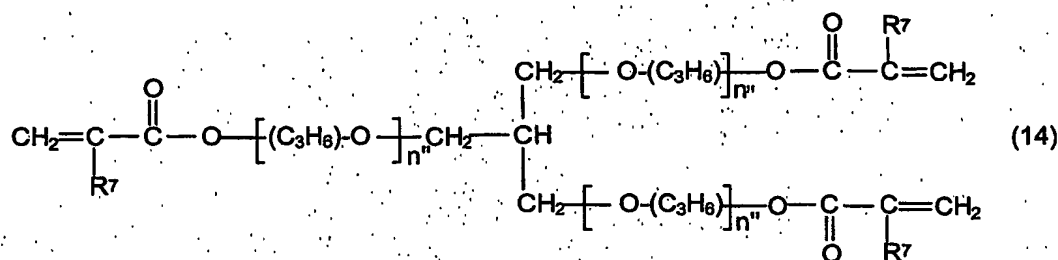


dove  $n$  = è un numero intero compreso tra 0 e 10 ed  $\text{R}^7$  è H o  $\text{CH}_3$ .

Preferiti in assoluto tra i composti di formula (11) sono i composti in cui  $\text{R}^7$  è idrogeno ed  $\text{R}^{10}$  è  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ , cioè i poliisopropilenglicolidiacrilati.

Tra i composti organici tri-acrilati e tri-metacrilati i preferiti sono:

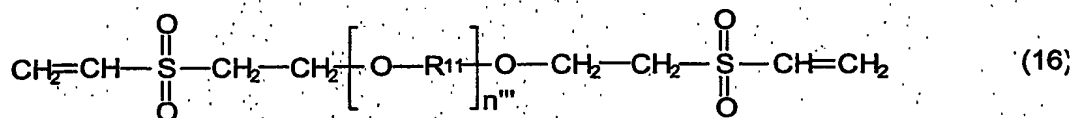
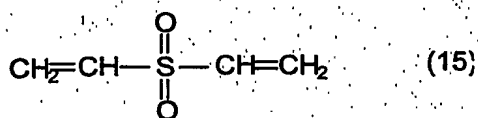




**dove:**

$R^7 = H$  o  $CH_3$ ;  $n^7$  = numero intero compreso tra 0 e 400, preferibilmente fra 0 e 200, ancora più preferibilmente tra 0 e 50.

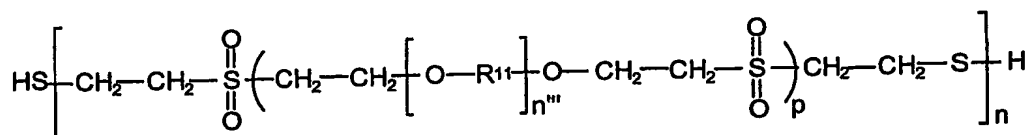
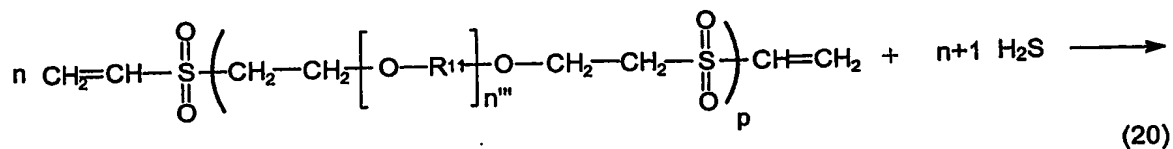
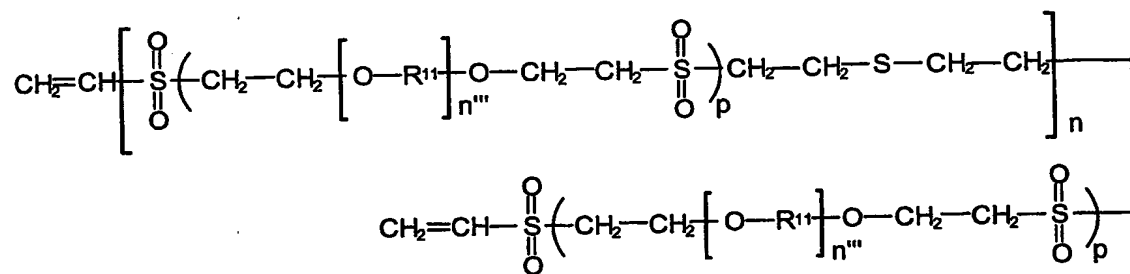
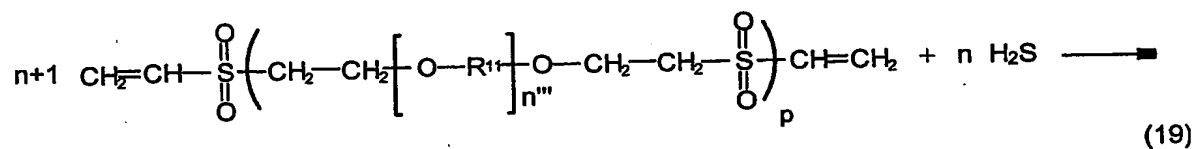
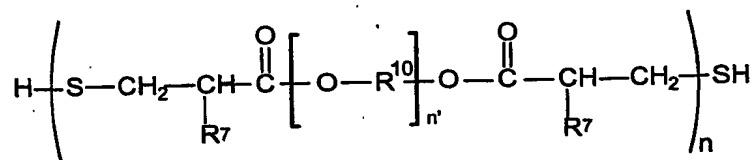
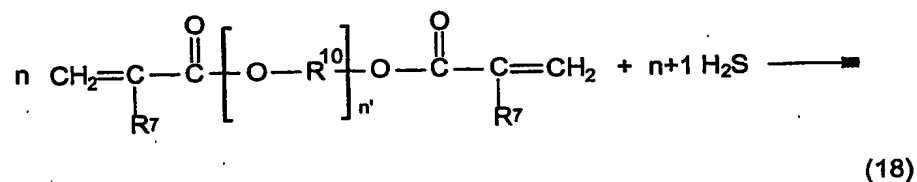
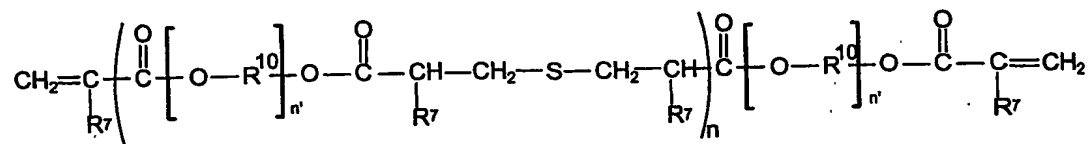
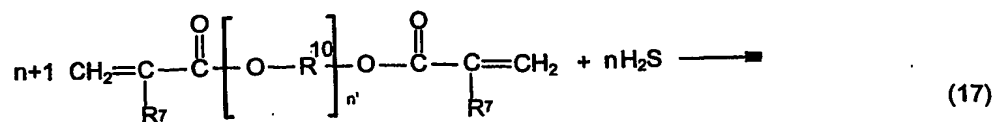
**Tra i composti organici vinil-solfonici i preferiti sono:**



dove: R<sup>11</sup> è scelto dal gruppo consistente di -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-; n'''= numero intero compreso tra 0 e 400, preferibilmente fra 0 e 200, ancora più preferibilmente tra 0 e 50.

Le strutture dei polimeri lineari di poliaddizione di Michael utili ad essere silanati, preparati da diacrilati o dimetacrilati, oppure da divinilsolfoni, e  $H_2S$ , e caratterizzati da gruppi funzionali terminali differenti in funzione del rapporto fra i monomeri, possono essere rappresentate come in schema (17), schema (18), schema (19) e (20).



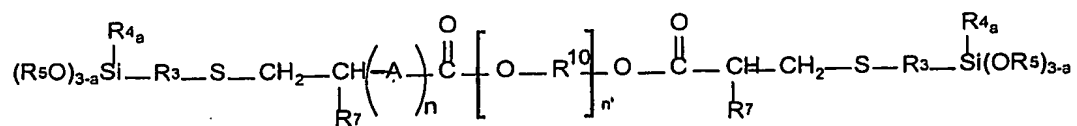
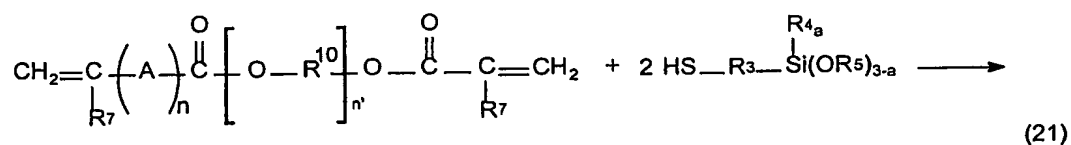


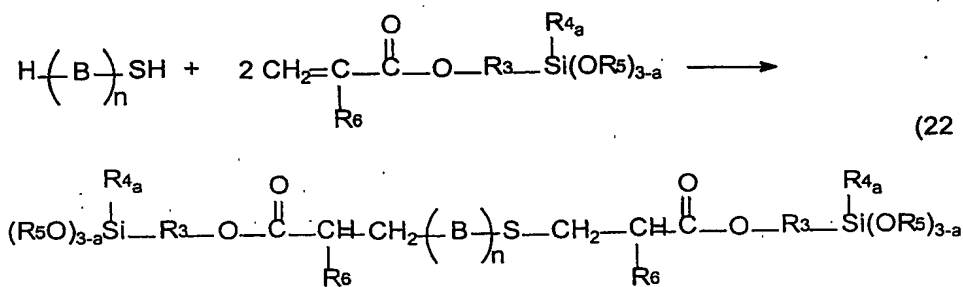


dove:  $R^7$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $n$ ,  $n'$  e  $n''$  mantengono lo stesso significato come sopra indicato e  $p=0,1$ .

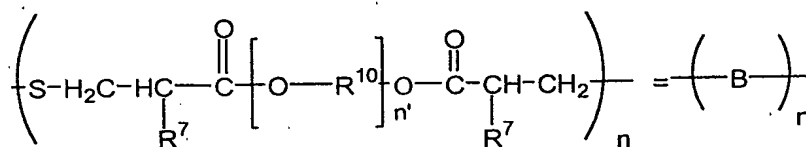
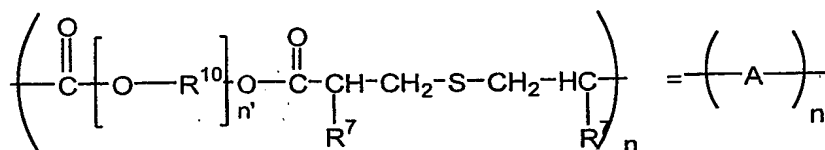
Non sono qui riportate, per ovvie ragioni legate alla difficoltà della rappresentazione grafica, tutte le strutture ramificate ottenibili con monomeri aventi doppi legami attivati in numero maggiore di due e con le combinazioni di monomeri a funzionalità maggiore di due con monomeri a funzionalità uguale o maggiore di due. E' evidente, però, che in accordo con la presente invenzione e le proprietà finali del materiale, è utile qualsiasi combinazione di monomeri di differente natura e differente grado di funzionalità capace di produrre un polimero fluido viscoso (ad una qualsiasi temperatura; al disotto, perciò, del suo punto di gelo) avente gruppi funzionali terminali utili alla successiva silanazione, preferibilmente con silani di struttura (1).

I polimeri silano terminati oggetto di questa invenzione possono essere rappresentati, a titolo di esempio che non vuole essere esaustivo rispetto a tutte le combinazioni esposte e oggetto di questa invenzione, come in schema (21) e schema (22), facendo reagire i polimeri di poliaddizione (17) e (18) con i silani (1d) e (1e).





Dove:



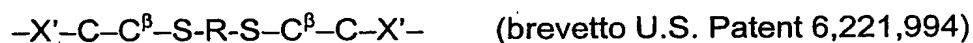
e  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $a$ ,  $n$  e  $n'$  mantengono lo stesso significato come sopra indicato.

La presente invenzione consiste nell'utilizzo di un monomero avente natura inorganica, quale l'acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), in luogo dei composti organici aventi due idrogeni attivi descritti nel brevetto U.S. Patent 6,221,994, preferibilmente con particolari classi di composti organici che hanno almeno due doppi legami alchilenici attivati, nel processo di sintesi un polimero silano terminato ottenuto per reazione di poliaddizione di Michael.

Tale monomero è un acido inorganico biprotico e, in condizioni di catalisi basica quale quella generata, ad esempio, dalle ammine terziarie, è in

grado di comportarsi come una specie bifunzionale nella poliaddizione di Michael.

Con la presente invenzione è così modificata la struttura dell'unità strutturale ripetente che da  $\beta$ -tioetere-[gruppo attivante] (esempio,  $\beta$ -tioetere-estere) così come ricavabile da tutte le combinazioni possibili delle strutture riportate dalla U.S. Patent 6,221,994, diventa  $\beta$ -tioetere-[gruppo attivante]<sub>2</sub> (es.,  $\beta$ -tiotere-diestere) poiché è presente un solo atomo di zolfo in posizione beta ai due gruppi attivanti, ed è eliminata la porzione organica presente fra due atomi S; ciò è delucidato dalle strutture seguenti:

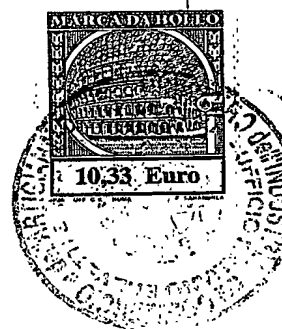


dove X' = gruppo attivante, R = porzione organica, C<sup>β</sup> = carbonio in posizione β rispetto al gruppo attivante.

L'acido solfidrico, pur avendo una soglia di percettibilità in atmosfera piuttosto bassa (10-20 ppb), supera i problemi relativi all'odore del polimero finale grazie alle seguenti proprietà:

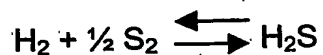
a) nel caso della presenza di residue quantità di monomero non reagito, esso è facilmente rimovibile a bassa pressione dalla massa viscosa grazie alla natura inorganica gassosa a pressione e temperatura ambiente (T<sub>eb</sub> = -60,3°C);

b) le impurezze che possono essere presenti nell'acido solfidrico non sono organiche di tipo solfurico o disolfurico aventi odori estremamente sgradevoli (così come invece è nel caso dei ditioli), poiché la sintesi industriale prevede la reazione a partire da idrogeno e zolfo in fiamma,



*Handwritten signature or mark.*

secondo lo schema:



Una composizione tipica di  $\text{H}_2\text{S}$  al 99.5% vol. può contemplare la presenza di concentrazioni massime delle seguenti sostanze:

$\text{H}_2\text{O}=0,001\%$ ,  $\text{CO}_2=0,01\%$ ,  $\text{COS}=0,2\%$ ,  $\text{CS}_2=0,2\%$ ,  $\text{CH}_4=0,05\%$ ,  $\text{N}_2=0,05\%$ ; può inoltre contenere tracce di  $\text{H}_2$ ;

b) eventuali prodotti di ossidazione (es.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) che si possono generare durante la poliaddizione di Michael hanno natura inorganica gassosa e non possiedono odori ripugnanti quali i prodotti organici di ossidazione ottenuti dai ditioli (solfuri, disolfuri); inoltre si liberano spontaneamente dalla massa di reazione o sono comunque facilmente rimovibili a bassa pressione;

c) la natura biprotica della specie gassosa  $\text{H}_2\text{S}$  è in grado di assicurare la doppia funzionalità del monomero nella poliaddizione di Michael, garantendo un'elevata corrispondenza fra il peso molecolare predeterminato dal rapporto fra i monomeri ed il peso molecolare sperimentalmente ottenuto. Ciò non è scontato nel caso dei tioli per i quali possono essere presenti specie monofunzionali, particolarmente su prodotti ad uso industriale che possono avere purezze inferiori al 98% in peso.

Costituisce ulteriore oggetto della presente invenzione il processo di sintesi di un polimero silano terminato ottenuto per reazione di addizione tra un derivato organico del silicio e i gruppi funzionali terminali di polimeri lineari o ramificati ottenuti per reazione di poliaddizione di Michael dell'acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) con composti organici che hanno



almeno due doppi legami alchilenici attivati dalla presenza, in posizione alfa rispetto a ciascun legame alchilenico, di un gruppo elettronegativo, processo in cui le reazioni di addizione di Michael sono catalizzate da basi organiche, preferibilmente ammine terziarie, più preferibilmente ammine terziarie scelte dal gruppo consistente di: trietilammina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0.]undecene-7 (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]ottano (DABCO).

Ai fini di questa invenzione risultano utili tutti i polimeri ottenuti con un rapporto fra le quantità dei monomeri aventi doppi legami attivati (puri o in miscele di specie con differente natura e differente funzionalità) e del monomero  $H_2S$  tale a garantire la presenza di gruppi funzionali liberi necessari alla successiva silanazione, facendo dipendere la scelta della natura e del numero delle funzionalità ed il rapporto con  $H_2S$  dall'uso finale cui si intende destinare il polimero stesso, dal tipo di gruppo funzionale terminale e dal peso molecolare prescelti, nonché, dal grado di ramificazione prescelto.

Secondo la presente invenzione i polimeri silanati, ottenuti da poliaddizione di Michael di un composto inorganico quale l'acido solfidrico e composti organici aventi almeno due doppi legami alchilenici attivati, per semplice esposizione all'umidità atmosferica, e senza ulteriori aggiunte di altre sostanze reattive, reticolano completamente passando dallo stato fluido (ad una certa temperatura) a quello solido insolubile.

A tale scopo i polimeri di poliaddizione di Michael tra  $H_2S$  e composti organici secondo la presente invenzione, sono fatti reagire con derivati



organici del silicio, preferibilmente i composti organici del silicio di formula (1), che recano sia un gruppo funzionale reattivo idoneo a reagire con il gruppo funzionale terminale del polimero di poliaddizione, sia opportuni gruppi facilmente idrolizzabili e condensabili. I polimeri silano terminati così ottenuti sono stabili e mantengono il loro stato di fluidi viscosi o solidi fondibili in condizioni anidre, mentre, se esposti all'umidità atmosferica, si trasformano in materiali solidi insolubili in qualsiasi solvente non degradante a seguito della reticolazione generata dall'idrolisi e successiva auto-condensazione dei gruppi silanolicici sugli atomi di silicio terminali. Tale meccanismo di reticolazione è noto ed ampiamente descritto nell'arte.

Più in particolare, secondo la presente invenzione, i polimeri di poliaddizione di Michael sono tutti quelli funzionalizzati agli estremi, lineari o ramificati, ottenibili per reazione di poliaddizione di Michael tra l'acido solfidrico e composti organici aventi almeno due doppi legami alchilenici attivati, facendo dipendere la scelta della natura dei monomeri, della loro funzionalità e del loro peso molecolare (nel caso della presenza di unità ripetenti) dalle proprietà finali del polimero; inoltre facendo dipendere la scelta del rapporto fra le quantità di acido solfidrico ( $H_2S$ ) e dei monomeri organici dal tipo di gruppo funzionale terminale e dal peso molecolare del polimero prescelti; nonché facendo dipendere la scelta della natura del composto silanico dal tipo di gruppo funzionale terminale del polimero di poliaddizione e la funzionalità di detto composto silanico dal grado di reticolazione del materiale finale, una volta subito il passaggio da fluido viscoso o solido fondibile a solido



reticolato insolubile per esposizione all'umidità.

Nei sistemi senza solvente il peso molecolare medio del polimero di poliaddizione di Michael è compreso tra il minimo ottenibile in funzione dei monomeri organici prescelti ed un massimo di circa 70000. Pesì molecolari superiori porterebbero a viscosità troppo alte per un uso pratico. In presenza di solventi il peso molecolare di 70000 può essere superato, posto che i gruppi funzionali terminali siano presenti in numero tale da ottenere, dopo reazione con gli opportuni gruppi funzionali dei silani, un percentuale sufficientemente elevata di gruppi silanici terminali e quindi una struttura con un grado di reticolazione utile dopo vulcanizzazione per esposizione all'umidità.


Poiché la velocità della reazione di idrolisi dei gruppi alcossisilanici e condensazione dei silanoli che porta alla reticolazione dei polimeri di poliaddizione di Michael silano terminati è moderata, è generalmente preferibile, anche se non strettamente necessario, usare un catalizzatore. Può essere impiegato ogni catalizzatore di idrolisi e condensazione dei silanoli. Esempi di tali composti sono i sali metallici di acidi carbossilici come il dibutylstagnodilaurato, l'ottoato stannoso e simili, i derivati organici del titanio come gli alchiltitanati e simili, e ogni altro catalizzatore acido o basico. La quantità di catalizzatore è preferibilmente compresa tra 0,1 e 10 parti in peso per 100 parti in peso di polimero.

I polimeri silano terminati secondo la presente invenzione possono essere trattati con cariche di normale uso nel campo dei polimeri; ad esempio cariche rinforzanti quali la silice pirogenica, la silice precipitata o



il carbon black; oppure cariche non rinforzanti quali: carbonato di calcio precipitato o macinato, carbonato di magnesio, caolino, talco, ossidi di titanio, ossidi di ferro, ossidi zinco o loro miscele, materiali fibrosi organici od inorganici. Inoltre si possono utilizzare tutte le cariche ben note nel campo dell'industria delle gomme oltre a quelle sopra citate, singolarmente o in miscela fra loro, conferendo ciascuna la propria caratteristica al polimero. La scelta fra le diverse cariche deve essere effettuata tenendo conto delle proprietà meccaniche (allungamento a rottura, carico di rottura, durezza, resistenza, elasticità, ecc.) richieste al prodotto finale, non trascurando le caratteristiche reologiche del prodotto prima della vulcanizzazione (viscosità, densità, scorrimento, tixotropia, ecc.).

Unitamente alle cariche minerali, i polimeri silano terminati secondo la presente invenzione possono essere modificati anche con plastificanti, generalmente utilizzati per modificare le proprietà meccaniche e reologiche del prodotto finito. Il requisito fondamentale del plastificante utilizzato è la sua compatibilità con il polimero. I plastificanti solo parzialmente compatibili sono espulsi in un periodo di tempo variabile dipendente dal grado di compatibilità, dando luogo a fenomeni di smiscelamento prima della vulcanizzazione e di essudazione dopo la vulcanizzazione. Ogni plastificante noto nell'arte è compatibile con i polimeri di poliaddizione di Michael silano terminati secondo la presente invenzione. Tra i plastificanti in particolare si considerino gli esteri dell'acido ftalico, gli esteri dell'acido adipico, gli esteri fosforici, gli oli di soia epossidati, le paraffine clorurate.





Oltre alle cariche ed ai plastificanti di cui sopra, possono essere usati altri additivi in miscela ai polimeri di questa invenzione: pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti UV, additivi tixotropanti, additivi per migliorare l'adesione, in particolare le resine fenoliche e le resine epossidiche.

Poiché i polimeri silano terminati sono particolarmente sensibili all'umidità, le cariche, i plastificanti, gli altri additivi di cui sopra e in genere tutti i prodotti che vengono aggiunti devono essere disidratati prima dell'uso.

Sono riportati qui di seguito alcuni esempi a scopo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

#### Esempio 1

In un reattore a pressione, 57.2 g (28.30 mmoli) di un polioossipropilene glicole diacrilato avente peso molecolare medio numerale  $\langle M_n \rangle$  pari a 2021 g/mole sono miscelati con 0.857 g (25.15 mmoli) di acido solfidrico (34.08 g/mole) in presenza di diazabicicoundecene DBU (0.1%p). Si lascia reagire sotto agitazione alla temperatura di 70°C fino a completa conversione dei gruppi mercaptanici.

Il polimero lineare di poliaddizione di Michael (A) così ottenuto risulta avere doppi legami terminali (analisi  $^1\text{H-NMR}$ ), viscosità a 23°C ( $\eta_{23^\circ\text{C}}$ ) pari a 98 Pa·s e peso molecolare medio numerale pari a 18200 g/mole, valore determinato mediante titolazione con n-dodecilmercaptano. Il prodotto, dopo trattamento a 50°C a pressione ridotta per pochi minuti, è completamente inodore.

La sintesi del polimero di poliaddizione di Michael silano terminato è

effettuata sotto agitazione e atmosfera di azoto addizionando a 27.48 g di (A) (1.51 mmoli) 0,59 g (3.02 mmoli) di 3-mercaptopropil trimetossi silano (196,34 g/mole) e lo 0,1% in peso circa di DBU. La miscela è mantenuta alla temperatura di 50°C per 5 ore fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami acrilici determinata tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ . Lo spettro NMR è consistente con la struttura e non rivela la presenza di reazioni secondarie.

Il prodotto ottenuto ha viscosità pari a 160 Pa·s e possiede solo un debole odore.

Il polimero posto in un contenitore metallico in atmosfera di azoto si mantiene sotto forma di liquido viscoso per parecchi giorni e, cioè, in uno stato utile alla successiva formulazione.

#### Esempio 2

In un reattore a pressione, 53.7 g (26.57 mmoli) di un polioossipropilene glicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2021$  g/mole) sono miscelati con 0.81 g (23.77 mmoli) di acido solfidrico e 10,7 g di un plastificante (adipato) in presenza di DBU (0,1% in peso). Si lascia reagire sotto agitazione per 8 ore circa alla temperatura di 70°C.

Il prodotto così ottenuto (B) risulta possedere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 15$  Pa·s e  $\langle M_n \rangle = 18400$  g/mole. Dopo degasaggio a bassa pressione risulta completamente inodore.

A 52,5 g (2.86 mmoli) del polimero (B) sono addizionati 1.12 g (5.72 mmoli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano (196,34 g/mole) e lo 0,1% in peso circa di DBU. La reazione prosegue sotto agitazione ed atmosfera inerte a  $T = 50^\circ\text{C}$  per 5 ore fino alla scomparsa quantitativa dei



doppi legami.

Il prodotto ottenuto possiede  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e risulta essere solo leggermente odoroso.

### Esempio 3

In un reattore a pressione, 1550.27 g (0.5729 moli) di un polioossipropilene glicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2706 \text{ g/mole}$ ) sono miscelati con 17.35 g (0.5091 moli) di acido solfidrico in circa 1.5 kg di toluene ed in presenza di trietilammina (2%p). Si lascia reagire per 10 ore circa alla temperatura di  $75^\circ\text{C}$  fino a conversione completa dei gruppi mercaptanici. Si elimina il solvente per evaporazione a pressione ridotta.

Il prodotto così ottenuto (C) risulta possedere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 47.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e  $\langle M_n \rangle = 14100 \text{ g/mole}$  ed è completamente inodore.

A 23.22 g (1.65 mmoli) di (C) sono addizionati 0.647 g (3.30 mmoli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano (196.34 g/mole) e il 2% in peso circa di trietilammina, sotto agitazione ed atmosfera di azoto. La reazione prosegue alla temperatura di  $50^\circ\text{C}$  per 7 ore fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami.

Il prodotto ottenuto possiede  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 147 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ed è solo leggermente odoroso.

### Esempio 4

Un polimero silano terminato è stato preparato miscelando sotto azoto 29.11 g (2.07 mmoli) del prodotto (C) di Esempio 3 a 0.79 g (4.13 mmoli) di 3-mercaptopropildimetossimetil silano (180.34 g/mole) in presenza di 0.1% in peso di DBU. La reazione prosegue alla temperatura di  $50^\circ\text{C}$  durante 5 ore fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami.



✓

Il prodotto così ottenuto possiede  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ed è solo leggermente odoroso.

#### Esempio 5

In un reattore a pressione, 24.36 g (12.00 mmoli) di un poliossipropileneglicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2030 \text{ g/mole}$ ) sono miscelati a 0.368 g (10.80 mmoli) di acido solfidrico e 25 g circa di toluene in presenza di diazabiccicloottano DABCO (0.1%p). Si lascia reagire per 9 ore circa alla temperatura di  $70^\circ\text{C}$ . Si elimina il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta.


Il prodotto così ottenuto (D) possiede  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 96 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e  $\langle M_n \rangle = 20300 \text{ g/mole}$ , ed è completamente inodore.

La sintesi del polimero silano terminato avviene addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 23.56 g (1.16 moli) di (D) 0.456 g (2.32 moli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano, in presenza dello 0.1% in peso di DABCO. La reazione prosegue a  $T = 50^\circ\text{C}$  durante 5 ore fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami.

Il prodotto ottenuto possiede  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 165 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ed è solo leggermente odoroso.

#### Esempio 6

In un reattore a pressione, 62.3 g (30.49 mmoli) di un poliossipropileneglicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2043 \text{ g/mole}$ ) sono miscelati a 0,953 g (27.96 mmoli) di acido solfidrico e 60 g circa di toluene, in presenza del catalizzatore amminico DBU (0,1% p). Si lascia reagire sotto agitazione per 8 ore circa a  $T = 70^\circ\text{C}$ . Si elimina il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta.



Il prodotto così ottenuto (E) possiede  $\eta_{23^{\circ}\text{C}} = 102 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e  $\langle M_n \rangle = 24800 \text{ g/mole}$ , ed è completamente inodore.

La sintesi del polimero silano terminato avviene addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 59.3 g (2.39 mmoli) di (E) 0,939 g (4.78 mmoli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano in presenza dello 0.1% in peso di DBU. La reazione prosegue a  $T = 50^{\circ}\text{C}$  per 5 ore fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami.

Il prodotto ottenuto possiede  $\eta_{23^{\circ}\text{C}} = 185 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ed è solo leggermente odoroso.

#### Esempio 7

In un reattore a pressione, 70.0 g (34.26 mmoli) di un poliossipropileneglicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2043 \text{ g/mole}$ ) sono miscelati con 1.07 g (31.40 mole) di acido solfidrico e 14 g di un plastificante (ftalato), in presenza di DBU (0,1% p). Si lascia reagire sotto agitazione per 8 ore circa alla temperatura di  $70^{\circ}\text{C}$ .

Il prodotto così ottenuto (F) possiede  $\eta_{23^{\circ}\text{C}} = 37 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e  $\langle M_n \rangle = 24820 \text{ g/mole}$ ; dopo degasaggio per pochi minuti a bassa pressione esso è completamente inodore.

La sintesi del polimero silano terminato avviene addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 65.9 g (2.65 mmoli) del prodotto (F) 1.04 g (5.31 mmoli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano e lo 0.1%p di DBU. La reazione prosegue alla  $T = 50^{\circ}\text{C}$  durante 5 ore fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami acrilici.

Il prodotto così ottenuto possiede  $\eta_{23^{\circ}\text{C}} = 143 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ed è solo leggermente odoroso.

## Esempio 8

In un reattore a pressione, 2672.78 g (0.667 moli) di un polioossipropileneglicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 4009.5$  g/mole) sono miscelati con 18.93 g (0.555 moli) di acido solfidrico e con 534 g di un plastificante (adipato) in presenza di DBU (0.1%p). Si lascia reagire sotto agitazione per 8 ore circa alla temperatura di 70°C.

Il prodotto così ottenuto (G) risulta avere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 33$  Pa·s e  $\langle M_n \rangle = 24100$  g/mole; dopo degasaggio per pochi minuti a bassa pressione esso è completamente inodore.

La sintesi del polimero silano terminato avviene addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 2389.0 g (0.0991 moli) del prodotto (G) 38.9 g (0.198 moli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano e lo 0.1% in peso circa di DBU. La reazione prosegue sotto agitazione a  $T = 50^\circ\text{C}$  per 6 ore fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami.

Il prodotto così ottenuto possiede  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 149$  Pa·s ed è solo leggermente odoroso.

## Esempio 9

In un reattore a pressione, 2672.35 g (1.243 moli) di un polioossipropileneglicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2149$  g/mole) sono miscelati con 47.66 g (1.399 moli) di acido solfidrico in presenza di un catalizzatore amminico (DBU, 0.07%p) e 2,5 Kg circa di toluene. Si lascia reagire per 8 ore circa alla temperatura di 70°C. Si elimina il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta.

Il prodotto così ottenuto (H) risulta avere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 65$  Pa·s e  $\langle M_n \rangle = 16300$  g/mole (valore determinato mediante Cromatografia a



Permeazione su Gelo e standard di polistirene) ed è fortemente odoroso.

La sintesi del polimero silano terminato è compiuta addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 25.77 g (1.58 mmoli) del prodotto (H) 0.83 g (3.35 mmoli) di  $\gamma$ -metacrilossipropiltrimetossi silano (247.76 g/mole) e lo 0,1% in peso di DBU. La reazione prosegue a  $T=50^{\circ}\text{C}$  per 5 ore fino alla massima conversione dei doppi legami metacrilici ( $^1\text{H-NMR}$ ).

Il prodotto così ottenuto possiede  $\eta_{23^{\circ}\text{C}}=130\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ed è moderatamente odoroso.

#### Esempio 10

In un reattore a pressione, 36.88 g (0.1154 moli) di trimetilolpropano triacrilato (319.51 g/mole) e 2110.26 g (1.045 moli) di un polioossipropilene glicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2020.2\text{ g/mole}$ ) sono miscelati con 35.6 g (1.045 moli) di acido solfidrico in presenza di 3.8g di un catalizzatore amminico (DBU) e 3 l circa di toluene. Si lascia reagire per 8 ore circa alla temperatura di  $70^{\circ}\text{C}$ . Si elimina il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta.



Il prodotto così ottenuto, ramificato e mediamente trifunzionale, (I) risulta avere  $\langle M_n \rangle = 19700\text{ g/mole}$  (valore determinato mediante titolazione dei legami acrilici) ed è sostanzialmente inodore.

La sintesi del polimero silano terminato è compiuta addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 1536.5 g (78.0 mmoli) del prodotto (I) 45.9 g (234 mmoli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano e lo 0,1% in peso di DBU. La reazione prosegue a  $T=50^{\circ}\text{C}$  per 6 ore fino a scomparsa dei doppi legami acrilici ( $^1\text{H-NMR}$ ).

Il prodotto così ottenuto possiede  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 180 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ed è leggermente odoroso.

### Esempio 11

100 parti in peso di polimero di poliaddizione di Michael (esempi: 1-10) sono miscelati con 100 parti di carbonato di calcio, 10 parti di biossido di titanio, 0.5 parti di un antiossidante, 1.0 parti di un catalizzatore amminico e con una cera poliammidica in quantità variabile. La miscelazione è effettuata in una macchina a planetario in condizione anidre e sotto atmosfera di azoto. Il prodotto sotto forma di fluido tissotropico è degasato e posto in cartucce metalliche nelle quali si mantiene sotto forma fluida.

Il prodotto esposto all'umidità atmosferica forma una pelle elastica e non appiccicosa in meno di un'ora (in funzione della quantità di catalizzatore aggiunto) e indurisce completamente in meno di 24 ore.


Il prodotto indurito possiede le seguenti proprietà meccaniche:

Durezza shore A= 25, Allungamento a rottura >200% e  
Modulo a 100% = 0.5 MPa.

### ESEMPI COMPARATIVI

#### Esempio A

In un pallone, 80.19 g (38.83 mmoli) di un poliossipropilenglicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2060.5 \text{ g/mole}$ ) sono miscelati con 3.747 g (34.62 mmoli) di 1,3-propanditiolo (108.23 g/mole, purezza 99%) in presenza dello 0.1% in peso del catalizzatore di reazione DBU. Si lascia reagire sotto agitazione alla temperatura di  $65^\circ\text{C}$  per 12 ore circa.





Il prodotto così ottenuto ( $\alpha$ ) risulta avere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 112 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e  $\langle M_n \rangle = 19220 \text{ g/mole}$  (valore determinato mediante titolazione con n-dodecilmercaptano) e possiede un odore forte, altamente sgradevole.

La sintesi del polimero silano terminato avviene addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 73.33 g (3.82 mmoli) di ( $\alpha$ ) 1.498 g (7.63 mmoli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano e lo 0,1% in peso di DBU. La reazione prosegue a  $T = 50^\circ\text{C}$  durante 5 h, fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami acrilici (lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  ne fornisce conferma).

Il prodotto ottenuto risulta avere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 165 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e possiede un odore forte, altamente sgradevole.

#### Esempio B

In un pallone, 70.13 g (34.03 mmoli) di un poliossipropilene-glicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2060,5 \text{ g/mole}$ ) sono miscelati a 3.27 g (30.21 mmoli) di 1,3-propanditiolo in presenza di 14.03 g di un plastificante (adipato) e di in di DBU (0.1%p). Si lascia reagire sotto agitazione per 10 ore circa alla temperatura di  $70^\circ\text{C}$ .

Il prodotto così ottenuto ( $\beta$ ) risulta avere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 22 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e  $\langle M_n \rangle = 19150 \text{ g/mole}$  e possiede un odore forte, altamente sgradevole.

La sintesi del polimero silano terminato avviene addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 60.28 g (3.15 mmoli) di ( $\beta$ ) 1.24 g (6.30 mmoli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano e lo 0.1% in peso di DBU. La reazione prosegue a  $T = 50^\circ\text{C}$  per 5 ore, fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami.

Il prodotto ottenuto risulta avere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 98 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e possiede un odore

forte, altamente sgradevole.

### Esempio C

In un pallone, 75.52 g (36.65 mmoli) di un polioossipropileneglicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2060.5$  g/mole) sono miscelati con 3.529 g (32.61 mmoli) di 1,3-propanditiolo e 75 g circa di toluene in presenza di DBU (0.1% in peso). Si lascia reagire sotto agitazione per 10 ore circa alla temperatura di 65°C. Si elimina il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta.

Il prodotto così ottenuto ( $\gamma$ ) risulta avere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 74$  Pa·s e  $\langle M_n \rangle = 19303$  g/mole e possiede un odore moderato.

La sintesi del polimero silano terminato avviene aggiungendo a 69.7 g (3.61 mmoli) di ( $\gamma$ ) 1.42 g (7.22 mmoli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano e lo 0,1% in peso di DBU. La reazione prosegue a  $T = 50^\circ\text{C}$  sotto agitazione ed atmosfera di azoto per 5 ore fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami.

Il prodotto ottenuto ha viscosità pari a 150 Pa·s e possiede un odore moderato.

### Esempio D

In un pallone, 30.18 g (14.04 mmoli) di un polioossipropileneglicole diacrilato ( $\langle M_n \rangle = 2149$  g/mole) sono miscelati con 1.176 g (12.48 mmoli) di 1,2-etanditiolo (94.2 g/mole, purezza 98%) in presenza dello 0.1% in peso del catalizzatore di reazione DBU. Si lascia reagire sotto agitazione alla temperatura di 65°C per 12 ore circa.

Il prodotto così ottenuto ( $\delta$ ) risulta avere  $\eta_{23^\circ\text{C}} = 66$  Pa·s e  $\langle M_n \rangle = 21122$  g/mole (valore determinato mediante titolazione con n-



dodecilmercaptano) e possiede un odore molto forte, altamente sgradevole.

La sintesi del polimero silano terminato avviene addizionando, sotto agitazione ed atmosfera di azoto, a 25.43 g (1.20 mmoli) di ( $\delta$ ) 0.472 g (2.41 moli) di 3-mercaptopropiltrimetossi silano e lo 0,1% in peso di DBU. La reazione prosegue al  $T=50^{\circ}\text{C}$  durante 5 h, fino alla scomparsa quantitativa dei doppi legami acrilici (lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  ne fornisce conferma).

Il prodotto ottenuto risulta avere  $\eta_{23^{\circ}\text{C}}=110\text{ Pa}\cdot\text{s}$  e possiede un odore molto forte, altamente sgradevole.

#### VALUTAZIONI SULL'ODORE

Le valutazioni sull'odore sono state effettuate sui polimeri di poliaddizione di Michael silano terminati puri e sui prodotti addittivati di tutti gli ingredienti necessari alla preparazione di un adesivo o sigillante, cioè del prodotto finito così come manipolato dall'utilizzatore finale. La valutazione sul polimero tal quale è molto importante perché la presenza di odori sgradevoli rende problematica la fase industriale di lavorazione a produrre adesivi e sigillanti e, perciò, la sua commercializzazione ad aziende specializzate in questo tipo di produzioni.

Pertanto, ognuno dei polimeri sintetizzati è stato valutato per l'odore, utilizzando la seguente scala: 4 = odore molto forte, 3 = odore forte, 2 = odore moderato, 1 = odore leggero, 0 = sostanzialmente inodore.

Il polimero descritto nella U.S. Pat. No. 6,221,994 all' Esempio 2 è stato utilizzato come riferimento. Questo polimero (il "polimero riferimento") ha valore di odore pari a 4.



Il polimero sintetizzato nell'Esempio Comparativo C ha odore pari a 2, quelli sintetizzati negli Esempi Comparativi A e B hanno odore pari a 3, mentre quello ottenuto dall'Esempio Comparativo D possiede odore pari a 4.

Si sono ottenuti i seguenti risultati per i polimeri di poliaddizione di Michael silano terminati puri, cioè privi delle ulteriori cariche, oggetto della presente invenzione:

	Polimeri da esempi n°:									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Odore	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1

Tutti i polimeri di poliaddizione di Michael silano terminati hanno un odore leggero derivante dal 3-mercaptopropiltrimetossi silano, tranne quello riportato nell'Esempio 9 che è sintetizzato con un eccesso di acido solfidrico e il cui odore deriva da una non completa eliminazione del gas in eccesso.

Ogni polimero preparato come dagli Esempi 1-10 è stato addittivato delle cariche minerali, dei plastificanti e catalizzatori come riportato nell'Esempio 11 ed è stato valutato per l'odore. Il prodotto descritto nella U.S. Pat. No. 6,221,994 all'Esempio 5 è stato utilizzato come riferimento. Questo prodotto (il "prodotto di riferimento") ha valore di odore pari a 2.

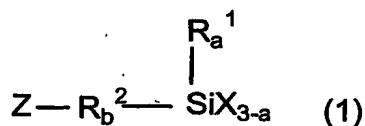
	Prodotti da Esempio n°11:									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Odore	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Tutti i prodotti sono sostanzialmente inodori, tranne il prodotto dall'esempio n°9, che presenta un odore leggero.



## RIVENDICAZIONI

1. Polimero silano terminato ottenuto per reazione di addizione tra un derivato organico del silicio e i gruppi funzionali terminali di polimeri lineari o ramificati ottenuti per reazione di poliaddizione di Michael dell'acido solfidrico ( $H_2S$ ) con composti organici che hanno almeno due doppi legami alchilenici attivati dalla presenza, in posizione alfa rispetto a ciascun legame alchilenico, di un gruppo elettronegativo.
2. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 1 in cui il derivato organico del silicio ha formula generale:



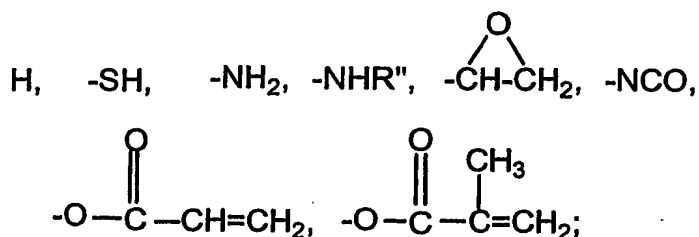
con  $a = 0, 1, 2$ ;  $b = 0, 1$  e dove:

X= scelto dal gruppo consistente di radicali alogeno, alcossi, acilossi, chetossimici, amminici, ammidici e mercaptanici;

$R^1$ = gruppo idrocarburico monovalente;

$R^2$ = sostituyente bivalente scelto dal gruppo consistente di radicali idrocarburici, etero-idrocarburici, ammino-idrocarburici;

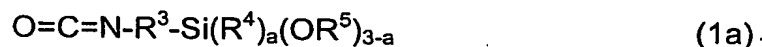
Z= sostituyente scelto dal gruppo consistente di:



in cui R'' rappresenta un gruppo idrocarburico monovalente.

3. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 2 in cui i composti organici del silicio di formula (1) sono scelti dal gruppo consistente di:

(Isocianatoalchil)alcossisilani:



(Amminoalchil)alcossisilani:



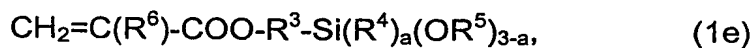
(Glicidossialchil)alcossisilani:



(Mercaptoalchil)alcossisilani:



([meta]acrilatoalchil)alcossisilani:



dove:

$\text{R}^3$  = radicale alchilico bivalente contenente da 1 a 8 atomi di carbonio;

$\text{R}^4$  e  $\text{R}^5$  = radicali alchilici contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio;

$\text{R}^6$  = H o  $\text{CH}_3$ ;

$a = 0, 1, 2$ .

4. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 3 in cui i composti organici del silicio sono scelti dal gruppo consistente di:

(3-mercaptopropil)trimetossisilano;

(3-mercaptopropil)metildimetossisilano;

(3-[meta]acrilossipropil)trimetossisilano;

(3-acrilossipropil)trimetossisilano;



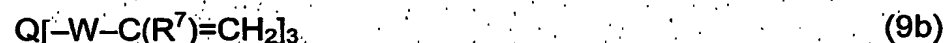
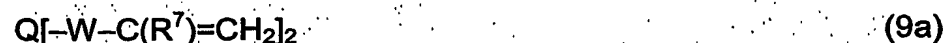
*Handwritten signature or mark.*

(N-nButil,3-amminopropil)trimetossisilano;

(N-Etil,3-amminoisobutil)metildietossisilano;

(3-glicidossipropil)trimetossisilano.

5. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 1 in cui i composti organici utili alla poliaddizione di Michael , aventi almeno due doppi legami attivati, sono scelti dal gruppo consistente di:



dove:

W'= gruppo elettron-attrattore scelto fra il gruppo consistente di:

-SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-;

W= gruppo elettron-attrattore scelto fra il gruppo consistente di:

-SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -O-CO-;

R<sup>7</sup>= -H o -CH<sub>3</sub>;

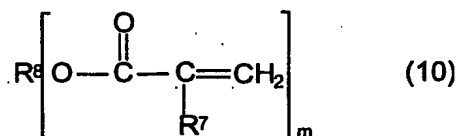
Q= gruppo bivalente, trivalente o tetravalente scelto dal gruppo consistente di radicali idrocarburici, etero-idrocarburici, polietere, poliestere, che possono contenere una unità ripetente e perciò avere peso molecolare variabile.

6. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 5 in cui i composti organici aventi almeno due doppi legami attivati, sono scelti dal gruppo consistente di: di-, tri-, tetra-acrilati; di-, tri- e tetra-metacrilati; di-, tri- e tetra-vinilsolfoni.

7. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 6 in cui i



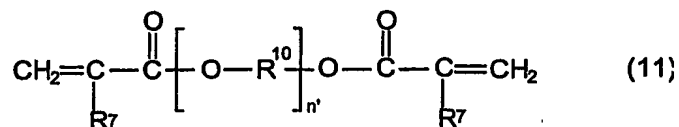
composti organici utili alla poliaddizione di Michael, aventi almeno due doppi legami attivati, sono composti organici acrilici e/o metacrilici di formula generale:



dove  $m = 2, 3, 4$ ;  $\text{R}^7 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^8$  è scelto dal gruppo consistente di: polietere di-, tri- o tetra-valente che consiste essenzialmente di unità  $-\text{OR}^9-$  combinate chimicamente, dove  $\text{R}^9$  è un gruppo alchilico divalente avente da 2 a 4 atomi di carbonio; radicale alchilico alifatico di-, tri- o tetra-valente lineare o ramificato, preferibilmente da 1 a 50 atomi di carbonio; radicale aromatico di-, tri- o tetra-valente, preferibilmente da 6 a 200 atomi di carbonio; radicale arilico di-, tri- o tetra-valente lineare o ramificato, preferibilmente da 6 a 200 atomi di carbonio; o  $\text{R}^8$  è una o più combinazioni di detti polieteri, radicali alchilici, radicali aromatici, radicali arilici.

8. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 7 in cui i composti organici di-acrilati e di-metacrilati sono scelti dal gruppo consistente di:

composti di formula (11)



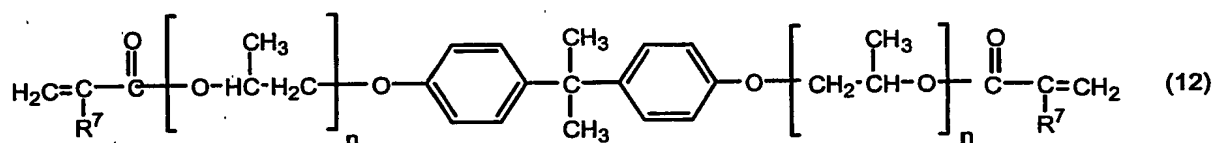
dove:

$\text{R}^7 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^{10} =$  scelto dal gruppo consistente di  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ;  $n' =$  numero

intero compreso tra 1 e 400, preferibilmente fra 1 e 200, ancora più

preferibilmente tra 1 e 50;

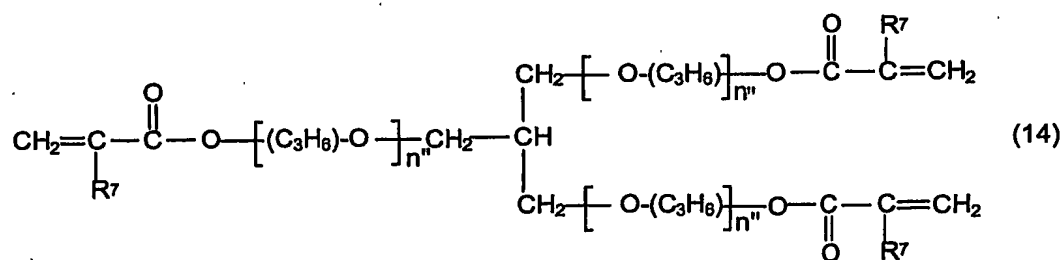
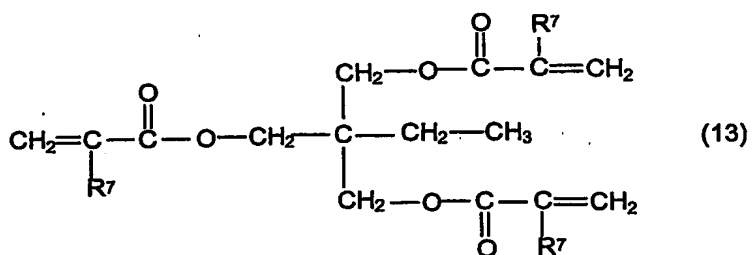
composti di formula (12):



dove n è un numero intero compreso tra 0 e 10 ed  $\text{R}^7$  è H o  $\text{CH}_3$ .

9. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 8 in cui i composti organici di-acrilati sono i poliisopropilenglicolidiacrilati.

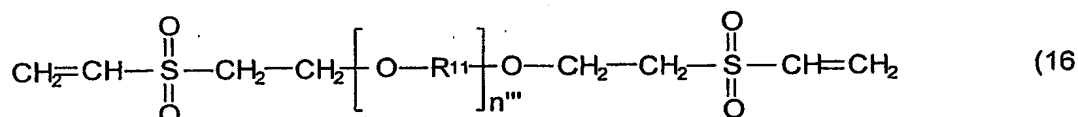
10. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 7 in cui i composti organici tri-acrilati e tri-metacrilati sono:



dove:

$R^7 = H$  o  $CH_3$ ;  $n'' =$  numero intero compreso tra 0 e 400, preferibilmente fra 0 e 200, ancora più preferibilmente tra 0 e 50.

11. Polimero silano terminato secondo la rivendicazione 6 in cui i composti organici vinil-solfonici sono:



dove:  $R^{11}$  è scelto dal gruppo consistente di  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ;  $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ;  $n''' =$  numero intero compreso tra 0 e 400, preferibilmente fra 0 e 200, ancora più preferibilmente tra 0 e 50.

12. Processo di sintesi di un polimero silano terminato ottenuto per reazione di addizione tra un derivato organico del silicio e i gruppi funzionali terminali di polimeri lineari o ramificati ottenuti per reazione di poliaddizione di Michael dell'acido solfidrico ( $H_2S$ ) con composti organici che hanno almeno due doppi legami alchilenici attivati dalla presenza, in posizione alfa rispetto a ciascun legame alchilenico, di un gruppo elettronegativo, processo in cui le reazioni di addizione di Michael sono catalizzate da basi organiche.

13. Processo secondo la rivendicazione 12 in cui le basi organiche sono ammine terziarie.

14. Processo secondo la rivendicazione 13 in cui le ammine terziarie sono scelte dal gruppo consistente di: trietilammina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0.]undecene-7 (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]ottano (DABCO).



*Handwritten signature or mark.*

2478PTIT

Notarbartolo & Gervasi S.p.A.

15. Processo secondo la rivendicazione 14 in cui l'ammina terziaria è  
1,8-diazabicciclo[5.4.0.]undecene-7 (DBU).

*EF* (EF/pd/lm)

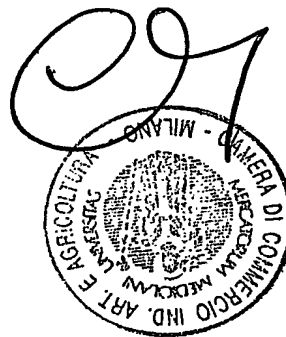
Milano, li 28 marzo 2002

p. N.P.T. S.R.L.

Il Mandatario

*Diego Pallini*  
Dr. Diego Pallini

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**